Die Cardenolide von Parquetina nigrescens (Afzel.) Bullock.

Teildruck der

INAUGURAL-DISSERTATION

zur
Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der
Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

RICHARD BERTHOLD
aus Heilbronn (Deutschland)

Juris-Verlag, Zürich
1962

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546005_0139

Die Cardenolide von Parquetina nigrescens (Afzel.) Bullock.

Teildruck der

INAUGURAL-DISSERTATION

zur
Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der
Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von
RICHARD BERTHOLD
aus Heilbronn (Deutschland)

Juris-Verlag, Zürich
1962

Genehmigt von der Philosophisch-naturwissenschaftlichen Falkultät auf Antrag der

Herren Professoren T. Reichstein und H. Erlenmeyer

Basel, den 6. November 1962

M. Eichler
Dekan.

Herrn Richard Berthold wurde von der Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel am 6. November 1962 erlaubt, diesen Teildruck seiner am 6. November 1962 genehmigten Inauguraldissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel:

Die Cardenolide von Parquetina Nigrescens (Afzel.) Bullock

kann eingesehen oder entliehen werden:

1. im Org.-chem. Institut der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet

Herrn Prof. Dr. Tadeus Reichstein möchte ich für das Interesse, das er dieser Arbeit entgegengebracht hat, sowie für seine wertvollen Ratschläge und seine Hilfsbereitschaft, an dieser Stelle herzlich danken.

Auch den Herren P.-D. Dr. O. Schindler und Dr. W. Wehrli möchte ich hier Dank sagen.

II. Teil

Die Cardenolide von Parquetina nigrescens (Afzel.) Bullock.

Konstitutionsermittlung von 16-Dehydro-strophanthidin und verwandter Substanzen.

Im ersten Teil der Dissertation[1,2] wurde über die Isolierung von 12 Cardenoliden aus dem Holz von Parquetina nigrescens berichtet. Diese wurden zunächst in der Reihenfolge steigender Polarität mit Buchstaben bezeichnet (∝, ɣ, A1, A, C, D, D', E, G, H, J, K). Davon wurden 6 (A, C, E, H, J, K) in Kristallen und 6 (∝, ɣ, A1, D, D', G) in amorpher aber papierchromatographisch reiner Art erhalten. Drei davon A (= Strophanthidin)[3], H (= 16 β-Hydroxy-strophanthidin)[4] und J (= Convallatoxin)[5] konnten mit bekannten Substanzen identifiziert werden.

Alle Substanzen wurden auf Grund der Reaktion mit 84 proc. Schwefelsäure[6] und eventueller Fluorescenz im UV.-Licht nach Einwirkung von Antimontrichlorid oder sirupöser Phosphorsäure[7] in zwei Gruppen geteilt. Gruppe 1 umfasst die Substanzen A1, C, D, E, G, H und K. Die Schwefelsäurereaktion war karminrot[8], die Fluorescenz im UV. nach Behandeln mit H_3PO_4 oder $SbCl_3$ war leuchtend blaugrün.

Gruppe 2 umfasst die Substanzen ∝, ɣ, A, D', J. Schwefelsäure gab andere meist viel schwächere Färbungen. Nach Behandlung mit Antiomontrichlorid oder sirupöser Phosphorsäure wurde keine oder nur sehr schwache Fluorescenz beobachtet.

∝, ɣ, D' und G konnten bis jetzt nicht aufgeklärt werden. Im Folgenden befassen wir uns mit der Konstitutionsermittlung der neuen Substanzen (A1, C, D, E, K) aus Gruppe 1.

Substanz A1 konnte aus dem Holz von Parquetina nigrescens nur in kleinen Mengen isoliert werden. Es gelang bisher nicht sie in Kristallen zu fassen, doch konnte ein kristallisiertes O-Acetylderivat erhalten werden. Dieses war nach Smp., Mischprobe und Farbreaktionen mit 84 proc. Schwefelsäure[6] sowie mit Antimontrichlorid und Phosphorsäure[7] identisch mit 3,16-Di-O-acetyl-16 β-hydroxy-strophanthidin (IV). Auch die Laufstrecken auf Papier und Dünnschichtplatte stimmten überein.

---

1) Auszug aus der Diss. R. Berthold, Basel 1962.
2) Mitteilung, R. Berthold, W. Wehrli & T. Reichstein, Helv. 46, 0000 (1963).
3) E. Schenker, A. Hunger & T. Reichstein, Helv. 37, 1004 (1954).
4) a) H. Rosenmund & T. Reichstein, Pharmac. acta Helv. 17, 176 (1942).
   b) J. Pitra & Z. Čekan, Coll. Cheschoslow. Chem. Commun. 26, 1551 (1961).
5) R. Tschesche & W. Haupt, Ber. deutsch. chem. Ges., 69, 459 (1936).
6) J. von Euw & T. Reichstein, Helv. 31, 823 (1948).
7) K. B. Jensen, acta pharm. Toxicol 9, 99 (1953), chem. abstr. 48, 2322 d (1954).
8) Diese intensive karminrote Färbung geben 16-Hydroxy-, 16-Acetoxy- sowie 16-Dehydro-derivate des Strophanthidins und des Cannogenins, sie wurde zuerst am Adonitoxin[9] und am 16-Hydroxy-strophanthidin[4a] beobachtet.
9) A. Katz & T. Reichstein, Pharmac. acta Helv. 22, 437 (1947).

Für den Vergleich stand eine Probe zur Verfügung, die von Rosenmund[4a] isoliert und als hochschmelzendes Acetat bezeichnet worden war. Durch Verseifung dieser Substanz gelangte er zu einem kristallinen Genin, dessen Analyse auf $C_{23}H_{32}O_7$ passte und dessen Struktur von Čekan und Pitra[4b] als 16 β-Hydroxy-strophanthidin(III) ermittelt wurde. Weiteres Vergleichsmaterial von III und IV (isoliert von Čekan und Pitra[4b]) erhielten wir von Herrn Dr. Z. Čekan[10]. Beide Stoffe waren nach Mischprobe und Papierchromatogramm mit den alten Präparaten von Rosenmund identisch. Substanz A1 (I) ist von 16 β-Hydroxy-strophanthidin (III) verschieden, denn sie läuft im Papierchromatogramm merklich rascher als dieses. Nach dem oben erwähnten Acetylierungsergebnis muss Substanz A1 ein Mono-O-acetyl-16 β-hydroxy-strophanthidin darstellen. Auf Anwesenheit einer Acetoxylgruppe deutet auch das IR.-Spektrum[11]. Es blieb somit nur abzuklären, ob die Acetylgruppe in 3- oder 16-Stellung gebunden ist? Das UV.-Absorptionsspektrum von Substanz A1 zeigte ein Maximum bei 213 mμ (log ε = 4,11[2]), was für eine 16-ständige Acetoxyl-gruppe spricht[2]. Dies liess sich wie folgt weiter stützen. Nach Meyer[12] wird die 16-ständige Acetoxylgruppe in Di-O-acetyl-gitoxygenin bereits durch Kontakt mit Al_2O_3 eliminiert, gleich verhalten sich andere 16-Acetoxy-cardenolide. Die entstehenden 16-Dehydroderivate zeigen ein typisches UV.-Spektrum mit einem Maximum bei 270 mμ[12]. Aus A1 wurde nach Einwirkung von Al_2O_3 ein Gemisch erhalten, das im Papierchromatogramm vier Flecke gab, von denen sich drei identifizieren liessen. Die Laufstrecken entsprachen A1 (=unverändertes Ausgangsmaterial), Subst. C (=16-Dehydro-strophanthidin, V) und Subst. H (=16 β-Hydroxy-strophanthidin, III). Die Letztgenannte ist durch Hydrolyse an Al_2O_3 entstanden. Die Bildung von C (V) beweist, dass Subst. A1 die Formel I, mit einer Acetyl-gruppe in 16-Stellung haben muss.

---

10) Wir danken Herrn Dr. Z. Čekan auch hier bestens für die Ueberlassung des Materials.

11) Wegen ungenügender Löslichkeit in CS_2 und CCl_4 musste das Spektrum in CH_2Cl_2 aufgenommen werden, das zwischen 7,75 und 8,1 μ sehr stark absorbiert. Bei ca. 8,1 - 8,2 μ wurde eine deutliche Acetoxylbande gefunden. Wahrscheinlich wird ein kürzerwelliger Anteil vom Lösungsmittel verdeckt. In diesem Spektrum sind neben den Banden des Butenolidringes auch diejenigen der Aldehydgruppe bei 3,65 und bei 5,83 μ deutlich sichtbar.

12) K. Meyer, Helv. 29, 718 (1946).

Substanz C Die Analysen passten am besten auf die Formel $C_{23}H_{30}O_6$. Auch die Höhe des stärksten Maximums im UV. bei 268 mμ (log ε = 4,20) wäre mit dieser Formel vereinbar. Dieses Maximum lässt auf eine zum Butenolidring konjugierte Doppelbindung in 16,17-Stellung schliessen[12]. Auch die bei 226 mμ (log ε = 3,60) sichtbare Vorbande ist charakteristisch. Im IR.-Absorptionsspektrum fest in KBr sind die Banden einer Aldehydgruppe bei 3,62 μ und 5,87 μ deutlich erkennbar. Auch die hohe spezifische Drehung, $[\alpha]_D^{26} = +82,3 \pm 2^o$, passt zu diesen Ergebnissen. $SbCl_3$ und H_3PO_4[7] bewirken im UV.-Licht eine leuchtend blaugrüne Fluorescenz. Mit 84 proc. H_2SO_4[6] entsteht fast augenblicklich karminrote Färbung[8]. Die Struktur von Substanz C liess sich durch partielle Hydrierung beweisen. Nach Satoh & Ishii[13] lässt sich die 16,17-ständige Doppelbindung in 16-Dehydro-digitoxigenin mit Pd-C in Alkohol selectiv absättigen. Es entsteht ein Gemisch von Digitoxigenin und 17α-Digitoxigenin, wobei das letztere überwiegt. Dieselbe Reaktion gelang auch bei Substanz C. Nach partieller Hydrierung liess sich als Hauptprodukt ein Stoff isolieren, der kristallisierte. Er war nach Smp., Mischprobe, Drehung, UV.- und IR.-Spektren identisch mit 17α-Strophanthidin[14]. Auch die Laufstrecken in Papier- und Dünnschichtchromatogrammen waren gleich. In den Mutterlaugen konnte papierchromatographisch Strophanthidin nachgewiesen werden. Substanz C erhält somit Formel V. Sie zeichnet sich durch hervorragendes Kristallisationsvermögen aus, das O-acetyl-derivat (VI) kristallisiert ebenfalls gut. Herr Dr. Chen hatte die Freundlichkeit, Substanz C (V) biologisch an der Katze zu prüfen[15]. Als geometrisches Mittel der letalen Dosis fand er an fünf Tieren 2,067 ± 0,2836 mg/kg. Es wurde früher beobachtet[16], dass die Einführung einer 16-ständigen Doppelbindung die Toxizität von Cardenoliden sehr stark herabsetzt. Die nicht unbeträchtliche Wirksamkeit des 16-Dehydro-strophanthidins ist demnach bemerkenswert.

Substanz D konnte nicht kristallin erhalten werden. Die Farbreaktionen waren gleich wie bei Substanz C (=16-Dehydro-strophanthidin, V). Da die Xanthydrolreaktion[17] positiv war, die Probe zum Nachweis normaler Zucker nach energischer Hydrolyse mit Kiliani-mischung[18] dagegen negativ, wurde eine milde saure Hydrolyse im

---

13) D. Satoh & H. Ishii, Ykugaku Zasshi (J. Pharmac. Soc. Japan) 80, 1143 (1960).
14) W. A. Jacobs, J. biol. chem. 88, 519 (1930), A. Katz & T. Reichstein, Pharmac. acta Helv. 19, 231 (1944).
15) Wir danken Herrn Dr. K. K. Chen, Indianapolis auch hier bestens für die Ueberlassung seiner Resultate (Brief vom 8.6.62).
16) A. Hunger & T. Reichstein, Helv. 33, 76 (1950).

Mikromasstab[19] durchgeführt. Im wässrigen Auszug konnte papierchromatographisch Digitoxose nachgewiesen werden. Der Geninanteil kristallisierte. Nach Smp., Mischprobe, Farbreaktionen und Laufstrecken auf Papier und Dünnschichtplatte war das Spaltprodukt identisch mit Substanz C (=16-Dehydro-strophanthidin, V). Im UV.-Absorptionsspektrum zeigte D ein Maximum bei 269 mμ ($\log \varepsilon = 4,14$) und ein weiteres bei 205 mμ ($\log \varepsilon = 3,89$). Substanz D ist daher ein 16-Dehydro-strophanthidin-digitoxosid. Wir vermuten, dass es sich um das β-D-Digitoxosid-1,5 (VII) handelt.

Substanz E Da nur 4 mg Kristalle (Smp. 175-183/252-262°) vorlagen, musste auf die Bestimmung der Drehung sowie auf eine Analyse verzichtet werden. E zeigte im Papierchromatogramm und auf der Dünnschichtplatte nur einen Fleck. Trotzdem lag offenbar ein Gemisch von zwei Stoffen vor, die dieselben Laufstrecken zeigten. Dafür sprechen folgende Befunde:

1. Das UV.-Absorptionsspektrum zeigte zwei Maxima bei 270 mμ ($\log \varepsilon = 3,88$) und 210 mμ ($\log \varepsilon = 4,04$).
2. E zeigte xanthydrolpositive Reaktion[17]. Nach milder saurer Hydrolyse im Mikromasstab[19] konnten papierchromatographisch im Zuckeranteil Digitoxose und im Geninanteil 5 Spaltstücke nachgewiesen werden. Drei davon hatten Laufstrecken wie Substanz A1 (=16 β-Acetoxy-strophanthidin, I), C (=16-Dehydro-strophanthidin, V) und unverändertes E.
3. Eine Probe 16-Dehydro-strophanthidin (V) wurde mit $NaBH_4$ reduziert[20]. Man erhielt 16-Dehydro-strophanthidin (VIII in den Figuren bezeichnet als C_{Red}) in Kristallen vom Smp. 242-247° und $[\alpha]_D^{21} = +68,9 \pm 2^{\circ}$ [21]. Im IR.-Spektrum waren keine Aldehydbanden mehr sichtbar. Das UV.-Spektrum in Alkohol zeigte zwei Maxima bei 218 mμ ($\log \varepsilon = 3,71$) und bei 269 mμ ($\log \varepsilon = 4,17$)[23]. Die Farbreaktionen waren gleich wie bei C und E. Die Laufstrecken auf Papier und Dünnschichtplatte waren mit denen von Substanz E identisch.

---

17) M. Pesez, Ann. pharmac. franc. 10, 104 (1952), chem. Abstr. 46, 7000 (1952).
18) P. R. O. Bally, K. Mohr & T. Reichstein, Helv. 34, 1740 (1951).
19) H. Jaeger, O. Schindler & T. Reichstein, Helv. 42, 977 (1959).
20) A. Hunger & T. Reichstein, Ber. deutsch. chem. Ges. 85, 635 (1952). R. Göschke, Ek. Weiss & T. Reichstein, Helv. 44, 1031 (1961).
21) Entspricht einer molekularen Drehung $[M]_D = 279^{\circ}$. Die molekulare Drehung von Strophanthidin $[M]_D = 179^{\circ}$ ist um 29° höher als diejenige von Strophanthidol $[M]_D = 150^{\circ}$. Subtrahiert man diesen Wert von der molekularen Drehung von 16-Dehydro-strophanthidin (V) $[M]_D = 328^{\circ}$, so berechnet sich für VIII eine molekulare Drehung von $[M]_D = 300^{\circ}$. Dies stimmt mit dem gefundenen Wert gut überein[22].

Aus diesen Befunden glauben wir schliessen zu müssen, dass unser Präparat von Substanz E ein Gemisch von 16-Dehydro-strophanthidol (VIII) und einem Digitoxosid mit unbekanntem Genin darstellt. Bei der milden sauren Hydrolyse bleibt ersteres unverändert (Fleck E), während letzteres Digitoxose sowie identifizierte Geninflecke liefert.

Substanz K Nach energischer saurer Hydrolyse mit Kiliani-mischung[18] konnte papierchromatographisch Rhamnose nachgewiesen werden. Die Farbreaktionen deuten auf Verwandtschaft zum 16-Hydroxy-strophanthidin hin. Das IR.-Spektrum (fest in KBr) zeigt eine Acetoxylbande bei 8,05 μ. Das UV.-Spektrum (λ_{max} = 214 mμ, log ε = 4,19 in Alk) spricht für eine Acetylgruppe in 16-Stellung. Substanz K ist daher vermutlich ein Rhamnosid des 16β-Acetoxy-strophanthidins (A1, I). Am wahrscheinlichsten ist Formel II, die aber keineswegs bewiesen ist. Unsicher ist vor allem, dass wirklich L-Rhamnose (und nicht die D-Form) darin enthalten ist. Ebenso unsicher ist die Bindungsart (α oder β) zwischen Zucker und Aglykon. Die molekulare Drehung von Substanz K beträgt $[M]_D = -83,5^o$. Dies steht mit Formel II gut in Einklang, was sich aus folgender Rechnung ergibt. Für I berechnet sich eine molekulare Drehung von $[M]_D = +154^o - 80^o = +74^o$ (A1)[24]. Addiert man dazu den Drehungsbeitrag einer α-L-Rhamnosido-gruppe (-170^o nach Klyne[22]), so berechnet sich für K ein $[M]_D = -96^o$, was mit dem gefundenen Wert sehr gut übereinstimmt.

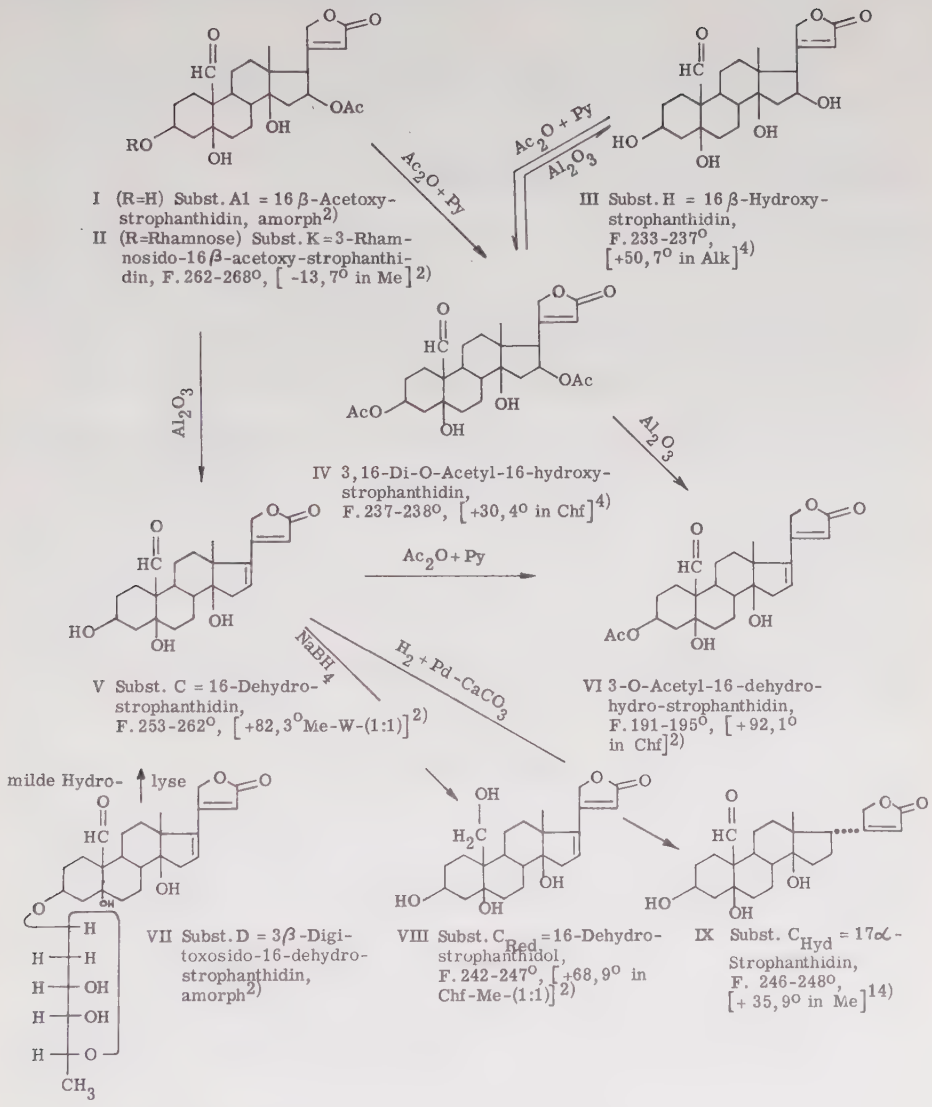
---

22) A. Klyne, Biochem. J. 46, xxii (1950), 47, xli (1950).

23) Auf Grund dieses Spektrums lässt sich nicht ausschliessen, dass das Präparat etwas Strophanthidol oder 17α-Strophanthidol enthalten hat, das durch Reduktion der 16-ständigen Doppelbindung entstanden sein könnte. Es kann sich aber nur um kleine Mengen handeln.

24) 154^o ist $[M]_D$ von IV und 80^o das Acetylierungsinkrement der 3-ständigen OH-Gruppe nach Klyne[22].

Reaktionsfolge und Formelübersicht[25]



I (R=H) Subst. A1 = 16β-Acetoxy-strophanthidin, amorph[2]
II (R=Rhamnose) Subst. K = 3-Rhamnosido-16β-acetoxy-strophanthidin, F. 262-268°, [-13,7° in Me][2]

III Subst. H = 16β-Hydroxy-strophanthidin, F. 233-237°, [+50,7° in Alk][4]

IV 3,16-Di-O-Acetyl-16-hydroxy-strophanthidin, F. 237-238°, [+30,4° in Chf][4]

V Subst. C = 16-Dehydro-strophanthidin, F. 253-262°, [+82,3° Me-W-(1:1)][2]

VI 3-O-Acetyl-16-dehydro-hydro-strophanthidin, F. 191-195°, [+92,1° in Chf][2]

VII Subst. D = 3β-Digitoxosido-16-dehydro-strophanthidin, amorph[2]

VIII Subst. C_{Red} = 16-Dehydro-strophanthidol, F. 242-247°, [+68,9° in Chf-Me-(1:1)][2]

IX Subst. C_{Hyd} = 17α-Strophanthidin, F. 246-248°, [+35,9° in Me][14]

25) Ac = $CH_3C{=}O$. Die Zahlen in eckigen Klammern geben die spez. Drehung für Na-Licht in den vermerkten Lösungsmitteln an. Bei Subst. D (vermutlich Formel VII) ist es nicht sicher bewiesen, dass die D-Form der Digitoxose vorliegt, und dass sie β-pyranosidisch gebunden ist

EXPERIMENTELLER TEIL

Allgemeine Angaben und Abkürzungen wie in vorstehender Mitteilung[2)]

Substanz A1 (= 16 β-Acetoxy-strophanthidin, I)

Acetylierung. 3,4 mg Subst. A1 (amorph) wurde mit 0,1 ml abs. Py und 0,01 ml Ac_2O zwei Tage bei 20° stehen gelassen. Die übliche Aufarbeitung gab 3,1 mg Rohprodukt. Aus Me erhielt man 2 mg farblose Nadeln vom Smp. 232-237°. Nach Smp., Mischprobe, Farbreaktionen[6,7)], Pchr. und Dünnschichtchromatographie waren diese identisch mit dem "hochschmelzenden" Acetat von Rosenmund[4a)].

Abspaltung der 16-Acetoxy-gruppe[12)]. 1,2 mg Subst. A1 wurden in wenig Chf gelöst und auf 200 mg Al_2O_3 (Woelm neutral Akt. I) gegeben. Nach 41 Std. wurde erschöpfend mit Chf eluiert. Der Eindampfrückstand wurde in Pchr. (System Chf/Fmd) untersucht. Es wurden drei Kedde-positive Flecke erhalten. Ihre Laufstrecken entsprachen den Subst. A1 (Ausgangsmaterial, I), C (= 16-Dehydro-strophanthidin, V) und H (= 16β-Hydroxy-strophanthidin, III). Ausserdem war zwischen A1 und C noch ein schwacher vierter Fleck, der nicht zugeordnet werden konnte.

Substanz C (=16-Dehydro-strophanthidin, V)

Acetylierung. 20 mg Subst. C wurden mit 0,6 ml abs. Py und 0,06 ml Ac_2O 48 Std. unter CO_2 auf 45° erwärmt. Die übliche Aufarbeitung gab 20 mg neutrales Rohprodukt. Aus An-Ae 13 mg Nadeln in Büscheln vom Smp. 191-195°, $[\alpha]_D^{23} = +92,1 \pm 2^\circ$ (c = 1,26 in Chf).

Partielle Hydrierung. 56 mg Pd (2 proc.)-$CaCO_3$ wurden in 4 ml abs. Alk (Feinsprit) 1 Std. lang vorhydriert. Dann wurden 50 mg Substanz C gelöst in 5 ml abs. Alk zugegeben und während 2,5 Std. hydriert. Dabei wurden 2,15 ml H_2 (ca. 1 Mol) aufgenommen. Nach üblicher Aufarbeitung erhielt man 47 mg Rohprodukt. Aus An-Ae gab es 35 mg farblose Blättchen vom Smp. 247-249°, $[\alpha]_D^{23,5} = +35,9 \pm 2^\circ$ (c = 0,978 in Me). Diese waren nach Smp., Mischprobe,

Farbreaktion mit 84 proc. H_2SO_4, Pchr., Dünnschichtplatte, UV.- und IR.-Spektren identisch mit 17α-Strophanthidin (IX).

Substanz D (= 3-Digitoxosido-16-dehydro-strophanthidin, vermutlich VII)

Milde saure Hydrolyse. 5 mg Subst.D (amorph) wurden genau nach Vorschrift[19] behandelt und gaben 3 mg rohes Genin sowie ca. 1 mg Zucker. Das Genin lieferte aus Me 2 mg farblose Primsen vom Smp. 250-260°. Sie erwiesen sich nach Smp., Mischprobe, Pchr. und Farbreaktionen[6,7] identisch mit Substanz C (V). Der Zucker zeigte im Pchr. in den Systemen To-Mek-(1:1)/W und To-Bu-(4:1)/W Laufstrecken wie Digitoxose.

Acetylierung. 3 mg Subst.D wurden wie oben acetyliert. Das neutrale Reaktionsprodukt konnte jedoch nicht kristallisiert werden.

Substanz E (=Gemisch von 16-Dehydro-strophanthidol und einem Digitoxosid mit unbekanntem Genin)

Milde saure Hydrolyse. 2 mg Subst.E wurden nach Vorschrift[19] behandelt und gaben 1,1 mg Genin sowie ca. 0,5 mg Zucker. Der Geninteil gab im Pchr. (System Chf/Fmd) fünf Flecken. Drei davon zeigten Laufstrecken wie A1, C und unverändertes E. Die zwei weiteren Flecken konnten nicht identifiziert werden, ihre Laufstrecken waren sehr viel grösser als die von A1. Der Zuckeranteil gab im Pchr. (System To-Mek-(1:1)/W) nur einen Fleck, der Digitoxose entsprach.

Substanz C_{Red} (= 16-Dehydro-strophanthidol, VIII)

16-Dehydro-strophanthidin (V) vom Smp. 253-262° wurde in 4 ml 80 proc. Alk gelöst, bei -20° mit 20 mg $NaBH_4$ in 1 ml 80 proc. Alk versetzt, mit 6 proc. AcOH in 80 proc. Alk auf pH 8 gestellt (0,33 ml) und 3 Std. bei 0° stehen gelassen[20], wobei das pH konstant blieb. Dann wurde mit verd. H_2SO_4 bis zu eben kongosaurer Reaktion versetzt, dann 5 ml W zugegeben und im Vakuum bei 50° auf 5 ml eingedampft. Ausschütteln mit Chf-Alk-(2:1), Waschen mit W, $KHCO_3$, W und W, Trocknen über Na_2SO_4 gab 39 mg Rohprodukt. Aus An-Ae 28 mg farblose zu

---

26) Es konnten nur fünf Ablesungen durchgeführt werden, da während der Messungen Kristallisation eintrat.

Drusen vereinigte Nadeln, Smp. 242-247°, $[\alpha]_D^{23} = +66,7 \pm 2^o$ (c = 0,96 in Me-W-(1:1)[26]) bzw. $[\alpha]_D^{21} = +68,9 \pm 2^o$ (c = 0,774 in Chf-Me-(1:1)). Trocknung zur Analyse (5 Std. 110° und 0,01 Torr über P_2O_5) gab 4,84 % Gewichtsverlust.

$C_{23}H_{32}O_6 \cdot HOH$ (422,5)	Ber.	C 65,5	H 8,11 %
	Gef.	C 65,73	H 8,06 %

Substanz K (= vermutliches 3-Rhamnosido-16 β-acetoxy-strophanthidin, II)

Nachweis der Rhamnose vergleiche vorstehende Mitteilung[2]. Weitere Abbaureaktionen konnten nicht ausgeführt werden.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Struktur von fünf neuen aus Parquetina nigrescens isolierten Cardenoliden (A1, C, D, E und K) wird ganz oder teilweise bewiesen. Substanz A1 ist 16 β-Acetoxy-strophanthidin (I) und Substanz C ist 16-Dehydro-strophanthidin (V). Substanz D ist ein Monodigitoxosid des 16-Dehydro-strophanthidins, das wahrscheinlich Formel VII besitzt. E erwies sich als ein Gemisch von 16-Dehydro-strophanthidol (VIII) mit dem Digitoxosid eines nicht identifizierten Genins. Substanz K ist wahrscheinlich das Rhamnosid des 16-Acetoxy-strophanthidins und hat vermutlich Formel II. - Das für Vergleichswerte benötigte 16-Dehydro-strophanthidol (VIII) wurde durch Reduktion von 16-Dehydro-strophanthidin (V) mit $NaBH_4$ bereitet.

Institut für organische Chemie der Universität Basel.

CURRICULUM VITAE

Name:	Richard Karl Berthold
Geboren:	11. Juli 1935 Heilbronn/Deutschland
Eltern:	Gustav Berthold und Paula geb. Geck; wohnhaft in Heilbronn-Böckingen, Deutschland.
Schulen:	Primarschule 1941-1945 in Heilbronn Humanistisches Gymnasium 1946-1955 in Heilbronn.
Studium:	1955/56 in Tübingen, 1956-1958 an der Universität in Würzburg, Vordiplom Würzburg. 1958 Immatrikulation in Basel. 1960 beide Vordiplome und Diplomhauptexamen in Basel. Anschliessend Beginn der Dissertation bei Prof. Dr. T. Reichstein unter der Assistenz von den Herren P.-D. Dr. O. Schindler und Dr. W. Wehrli am Institut für organische Chemie Basel.

Im Verlaufe meines Studiums besuchte ich die Vorlesungen und Praktika folgender Dozenten:

Tübingen:	K. Brodersen, G. Kortüm, W. Kossel, E. Menzel, W. Rüdorff, W. Schweizer, G. Wittig.
Würzburg:	G. Briegleb, G. Fischer, A. Kulenkampf, A. Roedig, F. Seel, P. Skraup.
Basel:	M. Brenner, P. Buchner, H. Dahn, S. Fallab, C. Grob, W. Kuhn, H. Labhardt, G. Monnier, H. Nüesch, A. Portmann, T. Reichstein, O. Schindler, Ch. Tamm.